

## JP10195276

Publication Title:

INK JET INK PRINTING SHEET AND AQUEOUS COMPOSITION OF CATIONIC COPOLYMER THEREFOR

Abstract:

Abstract of JP10195276

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous composition of cationic copolymer, to be deposited on an adequate support to form an ink-receiving layer, excellent not only in water absorptivity (for dryness) but also in denseness, uniformity, clearness and water-proofness of the image thereon for aqueous ink jet printing, and an ink jet ink printing sheet coated with the ink-receiving layer of such an aqueous composition. SOLUTION: This aqueous composition of cationic copolymer to form an aqueous ink jet ink-receiving layer is obtained by compounding 100 pts.wt. of a cationic copolymer and 5 to 500 pts.wt. of colloidal silica, wherein the cationic copolymer is obtained by copolymerizing (a) a polymerizable vinyl monomer, (b) 0.5 to 20wt.% of a vinyl monomer with tertiary amino group in its molecule or quaternary salt thereof, and (c) 0.5 to 20wt.% of an ethylenic unsaturated silane monomer in an aqueous solvent in the presence or absence of an emulsifier or dispersant. Furthermore, the aqueous composition can optionally contain a pigment, e.g. fine powder of synthetic silica. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-195276

(43)公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 57/00		C 0 8 L 57/00
D 2 1 H 19/38		B 4 1 M 5/00 B
19/44		D 2 1 H 1/22 B
27/00		1/28
// B 4 1 M 5/00		5/00 Z
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)		

(21)出願番号 特願平9-3388

(22)出願日 平成9年(1997) 1月10日

(71)出願人 592230542

ガンツ化成株式会社

大阪市西淀川区大和田 1 丁目 3 番30号

(72)発明者 板東 盛正

兵庫県三田市武庫が丘 5 丁目 2 番H棟1006号

(74)代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54)【発明の名称】 インクジェットインク記録シート及びそのためのカチオン性共重合体水性組成物

(57)【要約】

【課題】水性インクジェット記録において、インクの吸収性(乾燥性)にすぐれるのみならず、画像の濃度、均一性、鮮明性及び耐水性にすぐれるインク受理層を適宜の支持体上に形成するためのカチオン性共重合体水性組成物と、このような水性組成物からなる塗膜をインク受理層として有するインクジェットインク記録シートを提供することにある。

【解決手段】本発明による水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物は、(a) 重合性ビニル単量体、(b) 分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体又はその第4級塩0.5~20重量%、及び(c) エチレン性不飽和シラン単量体0.5~20重量%からなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤又は分散剤の存在下又は不存在下に共重合させてなるカチオン性共重合体100重量部にコロイダルシリカ5~500重量部を配合してなることを特徴とする。本発明によれば、水性組成物は、更に、合成微粉シリカのような顔料を含んでいてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 重合性ビニル単量体、

(b) 分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体又はその第4級塩0.5～20重量%、及び

(c) エチレン性不飽和シラン単量体0.5～20重量%からなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤又は分散剤の存在下又は不存在下に共重合させてなるカチオン性共重合体100重量部にコロイダルシリカ5～500重量部を配合してなる水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物。

【請求項2】(a) 重合性ビニル単量体、

(b) 分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体又はその第4級塩0.5～20重量%、及び

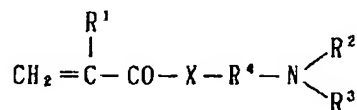
(c) エチレン性不飽和シラン単量体0.5～20重量%からなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤又は分散剤の存在下又は不存在下に共重合させてなるカチオン性共重合体100重量部にコロイダルシリカ5～500重量部を配合してなるカチオン性共重合体水性組成物と、上記カチオン性共重合体水性組成物固形分100重量部に対して、平均粒子径1～10μmの顔料100重量部以下、とからなることを特徴とする水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物。

【請求項3】顔料が合成微粉シリカである請求項2に記載のカチオン性共重合体水性組成物。

【請求項4】重合性ビニル単量体がスチレン、ビニルトルエン及びα-メチルスチレンから選ばれる少なくとも1種のスチレン系単量体又はアルキル基の炭素数が1～18の範囲にある(メタ)アクリル酸アルキルエステル類である請求項1又は2に記載のカチオン性共重合体水性組成物。

【請求項5】カチオン性単量体が一般式(I)

【化1】



(I)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示し、XはO(酸素原子)又はNH基を示し、R<sup>4</sup>は炭素数2～5のアルキレン基を示し、水酸基を置換基として有していてもよい。)で表わされるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート及びジアルキルアミノ(メタ)アクリルアミドから選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載のカチオン性共重合体水性組成物。

【請求項6】コロイダルシリカがカチオン性コロイダルシリカである請求項1又は2に記載のカチオン性共重合体水性組成物。

【請求項7】カチオン性共重合体が、エチレン性不飽和シラン単量体と分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体又はその第4級塩と炭素数1～6のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル50重量%以上からなるシェル層と、スチレン系単量体50～100重量%と炭素数8～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル0～50重量%からなるコア層とからなるコア・シェル共重合体である請求項1から6のいずれかに記載のカチオン性共重合体水性組成物。

【請求項8】エチレン性不飽和シラン単量体とカチオン性単量体と炭素数1～6のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル50重量%以上とを乳化共重合させて、シェル層となるシード粒子のエマルジョンを調製し、次いで、このエマルジョンに油溶性の重合開始剤を加え、これを上記シード粒子に吸収させた後、スチレン系単量体50～100重量%と炭素数8～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル0～50重量%とを加え、上記シード粒子の内部で重合させて、コア層を形成させ、かくして、コア・シェル共重合体のエマルジョンを調製し、次いで、これにコロイダルシリカを配合してなる請求項7に記載のカチオン性共重合体水性組成物の製造方法。

【請求項9】請求項1から7のいずれかに記載のカチオン性共重合体水性組成物からなる塗膜を水性インクジェットインク受理層として有するインクジェットインク記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、適宜の支持体上に水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物と、このような水性組成物からなる水性インクジェットインク受理層を有するインクジェット記録シートに関する。詳しくは、本発明は、水性インクジェット記録において、インクの吸収性(乾燥性)にすぐれるのみならず、画像の濃度、均一性、鮮明性及び耐水性にすぐれるインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物と、このような水性組成物からなる水性インクジェットインク受理層を有するインクジェット記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を飛翔させ、記録シート上に付着させて、画像や文字等の記録を行なうものであって、騒音が少なく、高速記録が可能であるほか、現像や定着が不要であり、更に、多色化も容易であるので、近年、画像や文字等の多色記録のために広く利用され始めている。特に、多色インクジェット方式によって形成される多色画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、簡便で、しかも、遜色のないものであるため、少

数の部数を作成すればよい分野において、急速に普及しつつある。

【0003】このような記録シートは、通常、適宜の支持体上に水性樹脂組成物を塗布し、乾燥させ、塗膜を形成することによって製造され、この塗膜をインク受理層とするものである。そこで、インクジェット記録方式によって、文字、画像等を記録するための記録シートは、そのインク受理層にインクの吸収性（乾燥性）にすぐれて、インクの滲みや流れがないと共に、濃度が高く、輪郭、色調が鮮明で、しかも、耐水性にすぐれる画像を形成することが要求される。

【0004】インクジェットインクには、水性のものと油性のものが知られているが、水性のインクにおいては、着色剤として、通常、スルホン酸基やカルボキシル基等のようなアニオン性の水可溶性基を分子中に有するアゾ系やフタロシアニン系の水性染料が用いられている。そこで、例えば、特開平7-89220号公報に記載されているように、カチオン性樹脂エマルジョンを用いて、支持体上にインク受理層を形成し、このインク受理層において、上記カチオン性樹脂とインクジェットインク中の染料との塩形成によって染料を捕捉して、インクの滲みや流れを防止すると共に、耐水性を付与することも知られている。

【0005】しかし、従来、知られているカチオン性樹脂エマルジョンを用いて、水性インクジェット記録用のインク受理層を形成した記録シートは、特に、画像の耐水性に劣るほか、インクの吸収性、画像の均一性、濃度、鮮明性等において、十分ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の水性インクジェット記録シートにおける上述したような問題を解決するためになされたものであって、水性インクジェット記録（印字）において、インクの吸収性（乾燥性）にすぐれるのみならず、画像の濃度、均一性、鮮明性及び耐水性にすぐれるインク受理層を適宜の支持体上に形成するためのカチオン性共重合体水性組成物を提供することを目的とする。更に、本発明は、このような水性組成物からなる塗膜を水性インク受理層として有する水性インクジェットインク記録シートを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物は、(a) 重合性ビニル単量体、(b) 分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体又はその第4級塩0.5～20重量%、及び(c) エチレン性不飽和シラン単量体0.5～20重量%からなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤又は分散剤の存在下又は不存在下に共重合させてなるカチオン性共重合体100重量部にコロイダルシリカ5～500重量部を配合してなることを特徴

とする。

【0008】本発明による水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物は、(a) 重合性ビニル単量体、(b) 分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体又はその第4級塩0.5～20重量%、及び(c) エチレン性不飽和シラン単量体0.5～20重量%からなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤又は分散剤の存在下又は不存在下に共重合させてなるカチオン性共重合体100重量部にコロイダルシリカ5～500重量部を配合してなるカチオン性共重合体水性組成物と、上記カチオン性共重合体水性組成物固形分100重量部に対して、平均粒子径1～10 $\mu$ mの顔料5～100重量部とからなっている。【0009】本発明によるインクジェットインク記録シートは、上述したようなカチオン性共重合体水性組成物からなる塗膜を水性インクジェットインク受理層として有することを特徴とする。

【0010】以下、分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体をアミン単量体といい、その第4級塩をアミン第4級塩単量体ということがあり、更に、これらをカチオン性ビニル単量体ということがある。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において、重合性ビニル単量体は、得られるインク受理層を構成する共重合体層の基本的な主成分であり、インク受理層の支持体への密着性を与えるほか、形成されるインク受理層に強度、機械的安定性、耐水性等の耐久性を与えると共に、後述するようなカチオン性ビニル単量体とエチレン性不飽和シラン単量体との共重合体を構成することによって、後述するように、望ましいインクジェット記録適性を有するものである。

【0012】このような重合性ビニル単量体は、分子中に第3級アミノ基をもたない以外は、特に、限定されるものではないが、具体例として、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、エチレン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のようなハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のようなビニルエステル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等のようなアルキル基の炭素数が1～18である(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸ジブチル等のようなマレイン酸エステル類、(メタ)アクリロニトリル等を挙げることができる。これらのビニル単量体は、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

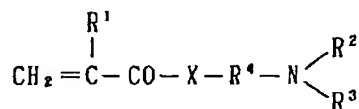
【0013】本発明によれば、これらのなかでも、特

に、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のようなスチレン系単量体や(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、特に、アルキル基の炭素数が1~4の範囲にある(メタ)アクリル酸アルキルエステル類が好ましく用いられる。本発明において、分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体、即ち、アミン単量体は、分子内に第3級アミノ基と重合性ビニル基を含む重合性単量体であって、好ましい例として、例えば、一般式

(I)

【0014】

【化2】



(I)

【0015】(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基を示し、 $\text{X}$ は $\text{O}$ (酸素原子)又は $\text{NH}$ 基を示し、 $\text{R}^4$ は炭素数2~5のアルキレン基を示し、水酸基を置換基として有していてもよい。)で表わされるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類又はジアルキルアミノ(メタ)アクリルアミド類を挙げることができる。

【0016】このようなジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類の具体例として、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。また、ジアルキルアミノ(メタ)アクリルアミド類の具体例として、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。

【0017】本発明においては、アミン単量体として、上記以外にも、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のようなジアルキルアミノアルキルビニルエーテル類や、このほか、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、 $N$ -ビニルイミダゾール、 $N$ -ビニルピロリドン等のようなビニル基を有する複素環式化合物等も用いることができる。

【0018】上述したアミン単量体は、単独で、又は2種以上の混合物が用いられるが、本発明においては、前記一般式(I)で表わされるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類が好ましく、特に、ジアルキルアミノ基におけるアルキル基の炭素数が1~4の範囲にあるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類が好ましく用いられる。

【0019】また、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドは、予

め、その第3級アミノ基が第4級アンモニウム塩化されていて、水溶性であるので、カチオン性ビニル単量体として好適に用いることができる。

【0020】本発明によれば、このようなアミン単量体は、そのまま、酸で中和することなく、共重合に用いてもよいが、好ましくは、その一部又は全部を適宜の酸で中和し、第4級塩として、共重合に用い、得られた共重合体を、必要に応じて、更に、酸で中和して、カチオン性共重合体とするのが好ましい。

【0021】本発明においては、このようなカチオン性ビニル単量体は、単量体混合物中、0.5~20重量%、好ましくは、1~10重量%の範囲で用いられる。単量体混合物中、カチオン性ビニル単量体の量が0.5重量%よりも少ないときは、得られる水性組成物がカチオン性において不十分であって、インクジェット記録適性にすぐれるインク受理層を形成することができない。しかし、単量体混合物中、カチオン性ビニル単量体の量が20重量%を越えるときは、共重合の際に、重合安定性が悪く、また、共重合中、凝集物の発生が多くなるのみならず、形成されるインク受理層が耐水性において劣る。

【0022】エチレン性不飽和シラン単量体(c)とは、分子中にエチレン性不飽和基を有すると共に、分子中にケイ素原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物であって、具体例としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、アリルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $N$ - $\beta$ -( $N$ -ビニルベンジルアミノ)エチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、3-( $N$ -スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン等を挙げることができる。

【0023】このようなエチレン性不飽和シラン単量体は、前述した他の単量体と(乳化)共重合する過程において、ケイ素原子に結合する加水分解性基の一部又は全部が加水分解を受けてシラノール基を形成し、これが他の重合体鎖と縮合架橋による共有結合を形成する。かくして、本発明の水性組成物によれば、インクの定着性、詳細には、画像の濃度、均一性、鮮明性及び耐水性にすぐれるインク受理層を支持体上に形成することができ

る。

【0024】本発明においては、エチレン性不飽和シラン単量体は、単量体混合物中、0.5～20重量%、好ましくは、1～10重量%の範囲で用いられる。単量体混合物中、エチレン性不飽和シラン単量体の量が0.5重量%よりも少ないときは、架橋密度が不十分であって、コロイダルシリカとの結合力が弱く、得られる水性組成物は、インクジェット記録適性にすぐれるインク受理層を形成することができない。しかし、単量体混合物中、エチレン性不飽和シラン単量体の量が20重量%を越えるときは、得られる水性組成物は、成膜性が悪く、形成されるインク受理層も、性能に劣るものである。更に、エチレン性不飽和シラン単量体は、高価であるので、余りに多量に用いても、製品としての水性組成物が経済性に劣るようになる。

【0025】本発明による水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物は、先ず、上述したような重合性ビニル単量体とカチオン性ビニル単量体とエチレン性不飽和シラン単量体とからなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤又は分散剤の存在下又は不存在下に共重合させ、得られた共重合体を必要に応じて、更に、酸で中和して、カチオン性共重合体のエマルジョン又は水分散液を調製し、これにコロイダルシリカを配合、即ち、複合化することによって得ることができる。

【0026】上記単量体の共重合体のための水性媒体としては、通常、水が用いられる。更に、上記単量体混合物の重合には、通常、重合開始剤が用いられる。この重合開始剤としては、通常のエマルジョン重合に用いられるラジカル重合開始剤であれば、特に、限定されるものではなく、従って、例えば、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、その塩酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミン、その塩酸塩等を挙げることができるが、なかでは、分子中にカチオン構造を有する上記塩酸塩が好ましく用いられる。このような重合開始剤は、通常、単量体混合物に対して、0.01～3重量%の範囲で用いられる。

【0027】本発明においては、単量体混合物の重合に際して、乳化剤や分散剤は、必ずしも、用いなくてもよく、この場合、所謂ソープフリーのカチオン性共重合体の水分散液を得ることができる。しかし、本発明によれば、乳化剤や分散剤は、通常、用いることが好ましい。

【0028】乳化剤を用いる場合、ノニオン性又はカチオン性のものが好ましく用いられる。ノニオン性乳化剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリンモノラウレート等のような脂肪酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、エチレンオキシドと脂

肪族アミンやアミドや有機酸との縮合生成物等を挙げることができる。また、カチオン性乳化剤の具体例としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等のような第4級アンモニウム塩、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のようなアルキルアミン塩等を挙げることができる。必要ならば、トリアルキルアルアンモニウムクロライド、ジアルキルアールアルアンモニウムクロライド、アルキルジアールアルアンモニウムクロライド、トリアールアルアルアンモニウムクロライド等のようなカチオン性反応性乳化剤も用いることができる。これら乳化剤の使用量は、特に、限定されるものではないが、通常、単量体混合物に対して、15重量%以下の範囲であり、好ましくは、10重量%以下の範囲である。

【0029】分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコールのような水溶性ポリマーが用いられる。特に、カチオン変性ポリビニルアルコールのようなカチオン性水溶性ポリマーを保護コロイドとするものが好ましく用いられる。また、共重合を行なう水性媒体中において、予め、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドのようなビニル重合性第4級アンモニウム塩と(メタ)アクリルアミド等のような適宜のビニル単量体とからなるカチオン性水溶性ポリマーを調製し、これを分散剤として、所期の単量体混合物の共重合を行なってもよい。このようなカチオン性水溶性ポリマーからなる分散剤の使用量も、上記乳化剤と同様である。

【0030】重合温度は、特に、制約されるものではないが、通常、30～100℃の範囲であり、好ましくは、40～90℃の範囲である。重合温度が余りに低いときは、単量体の重合率が低下する傾向があるので好ましくない。

【0031】前記単量体混合物の共重合の方法は、特に、限定されるものではなく、従来より知られている通常の方法によればよい。また、共重合体粒子は、コア・シェル重合体からなる粒子であってもよい。

【0032】コア・シェル重合体を製造するには、従来、知られているように、一般に、コア・シェル構造を容易に形成し得るように、先ず、疎水性の単量体を乳化重合させて、コア層のための重合体粒子を形成し、次いで、これをシード粒子として、親水性の単量体を乳化重合させて、コア・シェル重合体を得る方法によることができる。この方法において、疎水性又は親油性の単量体とは、前記重合性ビニル単量体、好ましくは、前記スチレン系単量体や、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル類のうち、アルキル基の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類であり、親水性の単

量体とは、前記カチオン性ビニル単量体とエチレン性不飽和シラン単量体と前記前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル類のうち、アルキル基の炭素数が1~6、特に、好ましくは、アルキル基の炭素数が1~4の範囲にある(メタ)アクリル酸アルキルエステル類である。

【0033】しかし、コア・シェル重合体を製造する場合、本発明によれば、好ましくは、まず、親水性の単量体の乳化重合によって、シェル層のための重合体粒子を形成し、次いで、これをシード粒子として、親油性の重合開始剤をこのシード粒子に吸収させた後、この反応系に親油性の単量体を加えて、この親油性の単量体をシード粒子に吸収させ、前記親油性の重合開始剤の存在下にシード粒子の内部で親油性の単量体を重合させて、コア層を形成させることができる。

【0034】このような方法においては、特に、シェル層を構成するための単量体のうち、炭素数1~6のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを50重量%以上とすると共に、コア層を構成するための単量体のうち、スチレン系単量体を50重量%以上とすることによって、完全なコア・シェル構造を有するコア・シェル重合体を得ることができる。

【0035】このようなコア・シェル重合体のエマルジョンを製造する方法について詳細に説明する。まず、シェル層を構成するために、前述したカチオン性共重合体のエマルジョンの調製と同様にして、カチオン性ビニル単量体とエチレン性不飽和シラン単量体とを含む親水性のビニル単量体の混合物を水性媒体中、乳化材の存在下に共重合させ、得られた共重合体を、必要に応じて、更に、酸で中和する。このようにして得られたカチオン性共重合体がコア・シェル重合体のシェル層を構成する。

【0036】次いで、このようにして得られたシェル層を構成するためのカチオン性共重合体をシード粒子とし、このエマルジョンに油溶性の重合開始剤を加え、この重合開始剤をシード粒子に吸収させた後、親油性(即ち、疎水性)の単量体をエマルジョンに徐々に加え、シード粒子に吸収させ、シード粒子内で重合させることによって、シード粒子内で親油性のコア層を形成させ、かくして、新たな重合体粒子を水相に生じることなく、完全なコア・シェル重合体を得ることができる。

【0037】コア層を構成するための重合のための重合開始剤としては、通常の乳化重合の場合と異なり、油溶性の有機過酸化物やアゾ化合物からなる重合開始剤が用いられる。このような油溶性の有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイルのほか、*tert*-ブチルハイドロパーオキシド等のヒドロ過酸化物、過酸化ジ-*tert*-ブチル等の過酸化ジアルキル、過酢酸-*tert*-ブチル等の過酸化エステル、メチルエチルパーオキシド等のケトンパーオキシドを挙げることができる。コア層を構成するための重合のための油溶性の重合開始剤は、コア層を構成する単量体に対して、0.1~10重量%、好ましく

は、0.2~1重量%の範囲で用いられる。

【0038】このような油溶性の重合開始剤は、熱分解を起こさない温度にて、シード粒子のエマルジョンに加えて、シード粒子に完全に吸収させる。特に、コア層を構成する親油性の単量体の一部に溶解させて、シード粒子のエマルジョンに加えるのが好ましい。この後、コア層を構成する親油性の単量体の乳化物をシード粒子のエマルジョンに加熱下に徐々に加えれば、親油性の単量体は、シード粒子の内部に侵入し、前記油溶性の重合開始剤によって重合し、コア層を形成する。

【0039】重合温度は、シェル層及びコア層のための重合のいずれにおいても、30~90℃の範囲にわたってよいが、通常、60~90℃の範囲の温度が好ましい。

【0040】シェル層とコア層の一方又は両方の調製に際して、単量体として多官能性単量体を併用して、架橋させてもよい。このような多官能性単量体として、例えば、ジビニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0041】このような方法にて、コア・シェル共重合体を製造すれば、単量体混合物におけるエチレン不飽和性シラン単量体の割合が小さくても、このようなコア・シェル共重合体を含む水性組成物の塗膜は、インクジェット記録適性にすぐれるインク受理層を形成することができる。

【0042】本発明によれば、重合性ビニル単量体と分子中に第3級アミノ基を有するビニルアミン単量体とエチレン性不飽和シラン単量体とを共重合する前に、分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体の少なくとも一部を予め酸にて中和して第4級塩として用いて、共重合体を得、その後、必要に応じて、この共重合体を更に酸で中和して、カチオン性共重合体とすることが好ましい。しかし、重合性ビニル単量体と分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体とエチレン性不飽和シラン単量体とを共重合させた後、このようにして得られた共重合体に酸を作用させ、中和して、カチオン性共重合体としてもよい。

【0043】ここに、アミン単量体を中和するための酸としては、特に、限定されるものではないが、通常、ギ酸、酢酸、酪酸等の有機酸や、塩酸、リン酸、硝酸、硫酸等の無機酸が用いられる。共重合の前のアミン単量体の中和や、得られた共重合体中のアミン単量体成分の中和のための酸の量は、通常、アミン単量体又は共重合体中の第3級アミノ基窒素原子の10~150モル%の範囲である。

【0044】このようにして、前記単量体混合物の共重合によって共重合体の水分散液又はエマルジョンを得た



後、これにコロイダルシリカを配合して、所謂コロイダルシリカ複合化水性共重合体組成物とすれば、これが即ち、本発明による水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物である。

【0045】本発明において用いるコロイダルシリカは、コロイド状に水に分散させた超微粒子シリカゾル又は超微粒子シリカ粉末であって、粒子径が4~100nm、特に、7~50nmの範囲にあるものが好ましい。通常、水性分散液の形態で市販されているものをそのまま、用いることができる。コロイダルシリカは、本発明による水性組成物が支持体上に形成する塗膜、即ち、インク受理層を多孔質のものとして、インクの吸収性や、画像の濃度、均一性、鮮明性及び耐水性等のインクジェット記録適性の向上に有用である。

【0046】特に、本発明によれば、このようなコロイダルシリカとして、カチオン性コロイダルシリカシリカを用いることが好ましい。カチオン性コロイダルシリカシリカは、コロイダルシリカの表面を塩基性塩化アルミニウムやアルミナ等で表面処理してなるものであって、例えば、日産化学工業(株)製「スノーテックスAK」として市販されている。カチオン性コロイダルシリカは、それ自体、多孔性構造を有すると共に、粒子表面が高度の陽性電荷を帯びて、カチオン性を有するので、このようなカチオン性コロイダルシリカを配合した本発明による水性組成物を支持体に塗布、乾燥して、インク受理層を形成すれば、そのインク受理層は、多量の空隙を有し、インクの吸収性が高められるのみならず、そのカチオン性によって、インクジェットインクを水不溶性の塩としてインク受理層中に固定するのに役立ち、延いては、濃度、均一性、鮮明性及び耐水性にすぐれる画像を形成する。

【0047】本発明において、カチオン性共重合体(固形分)に対するコロイダルシリカ(固形分)の配合量は、通常、カチオン性共重合体(固形分)100重量部に対して、5~500重量部の範囲であり、特に、10~300重量部の範囲が好ましい。カチオン性共重合体に対するコロイダルシリカの配合量が500重量部を越えるときは、得られるカチオン性共重合体水性組成物が支持体上での成膜性や密着性に劣るようになり、他方、カチオン性共重合体100重量部に対する配合量が5重量部よりも少ないときは、コロイダルシリカを配合することによる効果を殆ど得ることができない。

【0048】本発明によれば、カチオン性共重合体水性組成物は、更に、顔料を含んでもよい。ここに、顔料とは、平均粒子径1~10 $\mu$ mの無機酸化物、無機水酸化物、無機金属塩、粘土鉱物等を含み、具体例として、例えば、合成微粉シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、

ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミナ水和物等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、合成微粉シリカが好ましく用いられる。

【0049】このように、顔料を配合することによって、形成されるインク受理層により大きい空隙を更に有せしめることができ、かくして、インク受理層は、インクの吸収性(乾燥性)と耐水性に一層すぐれるものとなる。

【0050】このような顔料は、前述した重合性ビニル単量体、分子中に第3級アミノ基を有するビニル単量体又はその第4級塩、及びエチレン性不飽和シラン単量体からなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤又は分散剤の存在下又は不存在下に共重合させてなるカチオン性共重合体100重量部にコロイダルシリカ5~500重量部を配合してなる水性組成物の固形分100重量部に対して、通常、100重量部以下の範囲で用いられる。余りに多量に配合しても、塗膜が硬くなるのみで、割れが生じたり、耐水性が低下するので好ましくない。従って、顔料の配合量は、好ましくは、上記水性組成物の固形分100重量部に対して、5~100重量部の範囲であり、特に、好ましくは、10~50重量部の範囲である。

【0051】本発明による水性インクジェットインク記録シートは、上述したような水性組成物を適宜の支持体上に塗布し、乾燥させ、インク受理層としての塗膜を形成することによって得ることができる。

【0052】このように、本発明による水性組成物を用いて、支持体上にインク受理層を形成するには、上記水性組成物をブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、バーコーター等、適宜手段にて支持体上に塗布し、乾燥して、連続した塗膜を形成すればよい。本発明による水性組成物の支持体への塗布量は、通常、乾燥重量にて、5~15g/m<sup>2</sup>の範囲である。上記支持体としては、通常、紙が用いられるが、必要に応じて、金属、ガラス、プラスチック、布帛、セラミックス等も用いられる。

【0053】更に、本発明によれば、必要に応じて、得られた塗膜をカレンダー処理して、インク受理層に平滑性や光沢を与えることもできる。

【0054】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。実施例及び比較例において用いたカチオン性コロイダルシリカは、粒子径10~20nm、固形分20重量%の水溶液であり、配合量は、固形分量である。

【0055】実施例1

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えたセパラブル・フラスコに脱イオン水60重量部を仕込み、70℃まで昇温した後、フラスコ内を窒素置換し、これに2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩



0.2重量部を加えた。次に、これに、脱イオン水40重量部、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（カチオン性乳化剤）0.5重量部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ノニオン性乳化剤）2重量部及び酢酸1重量部からなる混合物に、表1に示すように、メタクリル酸メチル30重量部、アクリル酸ブチル60重量部、メタクリル酸ジメチルアミノエチル5重量部及びビニルトリメトキシシラン5重量部からなる単量体混合物を攪拌下に加えて調製した単量体混合物の乳化混合物を連続的に3時間かけて滴下した。その後、反応混合物の温度を70℃に2時間、保持して、重合を終了させた。この後、反応混合物を室温まで冷却した後、塩酸でpHを5に調整して、カチオン性共重合体エマルジョンを得た。

【0056】このようにして得られたカチオン性共重合体エマルジョンに、カチオン性共重合体100重量部（固形分）に対して、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学工業（株）製スノーテックスAK）100重量部（固形分）を徐々に加えた後、1時間攪拌して、本発明によるカチオン性共重合体水性組成物を得た。

#### 【0057】実施例2

実施例1と同様のセパラブル・フラスコに脱イオン水100重量部とカチオン性変性ポリビニルアルコール（（株）クラレ製ポバールC-506）5重量部とを仕込み、70℃に昇温して、上記カチオン性変性ポリビニルアルコールを溶解させた後、フラスコ内を窒素置換した。

【0058】これに2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩0.2重量部を加えた後、表1に示すように、実施例1と同じ単量体混合物を乳化剤を用いることなく、3時間かけて滴下した。この後、実施例1と同様に処理して、本発明によるカチオン性共重合体水性組成物を得た。

#### 【0059】実施例3

実施例1と同様のセパラブル・フラスコに脱イオン水100重量部、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド3重量部及びアクリルアミド3重量部を仕込み、70℃に昇温した後、フラスコ内を窒素置換した。これに2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩0.1重量部を加え、30分間攪拌して、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミドとの水溶性カチオン性共重合体ポリマーを調製し、以下、これを分散剤として、単量体混合物の共重合を行なった。

【0060】即ち、上記水溶性カチオン性共重合体ポリマーを含む水中に、引き続き、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩0.2重量部を加え、表1に示すように、実施例1と同じ単量体混合物を、乳化剤を用いることなく、3時間かけて滴下した。この後、実施例1と

同様に処理して、本発明によるソーブフリー型のカチオン性共重合体水性組成物を得た。

#### 【0061】実施例4～6

実施例1と同様にして、表1に示す組成の単量体混合物を用いて、カチオン性共重合体水性組成物を得た。

#### 【0062】比較例1及び2

実施例1と同様にして、表1に示す組成の単量体混合物を用いて、カチオン性共重合体水性組成物を得た。

#### 【0063】比較例3

表1に示すように、実施例1において得たカチオン性共重合体エマルジョンをコロイダルシリカと複合化せずにそのまま、水性組成物とした。

#### 【0064】実施例7

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えたセパラブル・フラスコに脱イオン水40重量部を仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、80℃まで昇温した。

【0065】これに2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩0.1重量部を仕込み、更に、予め脱イオン水20重量部と塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.4重量部との混合物にアクリル酸エチル38重量部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1重量部及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル1重量部を攪拌下に加えて調製した単量体混合物の乳化物を連続的に1時間を要して滴下し、更に、1時間熟成した。この後、50℃まで冷却して、親水性のシード粒子エマルジョンを調製した。

【0066】次いで、50℃の温度にてこのシード粒子エマルジョンにスチレン6重量部にベンゾイルパーオキサイド0.6重量部を溶解させた単量体溶液を添加し、30分間、50℃で攪拌して、シード粒子に完全に吸収させた。続いて、フラスコ内を再度、窒素置換した後、80℃まで昇温し、重合を開始させ、20分間、反応させた。

【0067】次いで、予め脱イオン水40重量部と塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.6重量部との混合物にスチレン54重量部を攪拌下に加えて調製したスチレンの乳化物を連続的に3時間を要して滴下し、この後、80℃で2時間熟成して、スチレン重合体をコアとし、アクリル酸エチル、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及びメタクリル酸ジメチルアミノエチルからなる共重合体をシェル層とするカチオン性コア・シェル重合体のエマルジョンを得た。

【0068】このようにして得られたエマルジョンにカチオン性コア・シェル重合体（固形分）に対して、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学工業（株）製スノーテックスAK）100重量部（固形分）を徐々に加えた後、1時間攪拌して、本発明によるカチオン性共重合体水性組成物を得た。

#### 【0069】実施例8

実施例1で得たカチオン性共重合体水性組成物の固形分100重量部に対して、平均粒子径 $3.5\mu\text{m}$ の合成微粉シリカ（水澤化学工業（株）製ミズカシルP-78A）30重量部を配合して、本発明による水性組成物を得た。

【0070】（インク受理層の調製とその性能の評価）  
以上のようにして得られたそれぞれの水性組成物を坪量 $80\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙に乾燥重量 $10\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥して、インク受理層を備えた記録シートを得た。このような記録シートに水性インクジェットインクを用いるカラー・プリンター（キャノン（株）製カラーバブルジェットプリンターBJC-610JW）を用いて画像の多色記録を行なって、記録シートにおけるインク乾溶性、インクの濃度、インクの滲み性及び画像の耐水性を次のようにして評価した。結果を表1に示す。

【0071】インクの乾溶性

記録シート上でインクが完全に乾燥するまでに要した時間を指触にて評価した。

○：印字直後に指で触れても、全く汚れない。

△：印字直後に指で触れると、僅かに汚れるが、殆ど乾燥している。

△：20秒以内に乾燥する。

×：乾燥するのに20秒を越える時間が必要である。

【0072】インクの濃度

インクの濃度を目視により評価した。

○：発色濃度が良好である。

△：発色濃度がやや薄い。

×：発色濃度薄く、実用に耐えない。

【0073】インクの滲み

ドット形状を印画し、そのドット形状とエッジ部分を顕微鏡で観察して評価した。

○：滲みがみられない。

△：僅かに滲みがみられる。

×：滲みが著しく、実用に耐えない。

【0074】画像の耐水性

印画した記録シートを静水中に1分間浸漬し、インクの溶出の状態を目視にて観察して評価した。

◎：インクの溶出が全くない。

○：極めて僅かではあるが、インクの溶出がみられる。

△：インクの溶出が少しみられる。

×：インクの溶出が著しく、実用に耐えない。

【0075】

【表1】

	実 施 例								比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
単量体組成（重量部）											
メタクリル酸メチル	30	30	30	30	30			30	30	30	30
アクリル酸ブチル	60	60	60	55	60	60		60	65	65	60
アクリル酸エチル							38				
スチレン						30	60				
ライトエステルDM	5	5	5	10		5	1	5	5		5
ブレンマーQA					5						
KBM-503	5	5	5	5	5	5	1	5		5	5
ミズカシルP-78A								30			
インクジェット記録特性											
インクの乾溶性	○	○	○	○	○	○	○	◎	△	△	×
インクの濃度	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×
インクの滲み	△	△	○	○	○	○	○	○	△	△	×
画像の耐水性	△	△	○	○	○	○	○	◎	×	×	×

【0076】表1において、ライトエステルDMはジメチルアミノエチルメタクリレート（共栄社化学（株）製）を、ブレンマーQAは2-ヒドロキシー-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの50重量%水溶液（日本油脂（株）製）を、また、KBM-503は $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメチルシラン（信越化学工業（株）製）を、ミズカシルP-78Aは合成微粉シリカ（水澤化学工業（株）製）をそれぞれ示す。

【0077】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、重合性ビニル単量体と分子中に第3級アミノ基を有するビニル

単量体又はその第4級塩とエチレン性不飽和シラン単量体とからなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤又は分散剤の存在下又は不存在下に共重合させてなるカチオン性共重合体にコロイダルシリカを配合して、水性インクジェットインク受理層を形成するためのカチオン性共重合体水性組成物としたので、このような組成物から形成されるインクジェットインク受理層は、水性インクジェット記録（印字）において、インクの吸収性（乾溶性）にすぐれるのみならず、画像の濃度、均一性、鮮明性及び耐水性にすぐれる。かくして、本発明によれば、このようなカチオン性共重合体水性組成物を適宜の支持体上に塗布して、塗膜を形成することによって、高性能高品

質のインクジェットインク記録シートを得ることができ る。